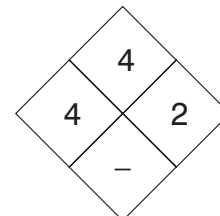


požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlik

225

CIJANOGEN (Cyanogene)



CAS br. 460-19-5

UN br. 1026

KEMLER –

KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

Stupanj škodljivosti 4:

Taj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje i pri vrlo kratkom djelovanju mogu izazvati smrt ili trajnu oštećenost organizma, čak i ako se pruži brza medicinska pomoć. U taj stupanj škodljivosti uvrštene su i one tvari kojima se može prići samo sa specijalnom opremom.

Stupanj zapaljivosti 4:

Taj stupanj zapaljivosti pripisuje se gorivim plinovima i lako zapaljivim tekućinama koje se pri normalnim atmosferskim tlakom i normalnoj temperaturi brzo ili potpuno isparuju te sa zrakom stvaraju zapaljive i eksplozivne smjese.

Stupanj reaktivnosti 2:

Taj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje su nestabilne ili podliježu kemijskoj reakciji uz brzo oslobađanje energije na povišenoj temperaturi i tlaku.

FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: C_2N_2 ; (NC–CN)

Relativna molna masa: 52,04

Fizički oblik: pri sobnoj temperaturi bezbojan plin

Miris: po bademima, pri višim koncentracijama oštar, prodoran; miris nije dobro upozoravajuće svojstvo jer se osjeti tek pri koncentracijama većim od 250 ppm!

Vrelište: $-21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ Talište: $-27,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ Relativna gustoća (voda = 1): 0,954 (pri $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Relativna gustoća para (zrak = 1): 1,817

Tlak para ($-21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$): 5,7 kPa (5,09 atm; 3868 mm Hg)

Topljivost u vodi: vrlo topljiv; polako reagira s vodom pri čemu nastaje plin cijanovodik.

Topljivost u drugim otapalima: lako topljiv u eteru i etanolu.

Kritična temperatura: $127\text{ }^{\circ}\text{C}$

Kritični tlak: 5.798 kPa

Ostale značajke: lako zapaljiv plin. Pri normalnim uvjetima stabilan spoj. Može polimerizirati ako se izloži temperaturi od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ili UV-zrakama.

Inkompatibilne tvari: kiseline i kiselinske pare (oslobađa se izvanredno otrovni plin cijanovodik) i jaki oksidansi (mogu prouzročiti zapaljšivanje i eksplozije).

MAKSIMALNA DOPUSTIVA KONCENTRACIJA U ZRAKU (MDK)

Pravilnikom o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim graničnim vrijednostima (N. N. br. 92/1993) nije propisana maksimalno dopustiva koncentracija cijanogena. Različite zemlje propisale su različite vrijednosti; za usporedbu: ACGIH propisuje 10 ppm (1988).

Preračunavanje koncentracije: $1\text{ ppm} = 2,127\text{ mg m}^{-3}$

$1\text{ mg m}^{-3} = 0,47\text{ ppm (}25\text{ }^{\circ}\text{C)}$

ZPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: gorivi plin!

Temperatura zapaljšivanja: 6,6–32 vol. %

POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Požarna svojstva cijanogena

Cijanogen je zapaljiv i vrlo otrovan plin; paljenjem u ograničenom prostoru može izazvati eksploziju. Pare su teže od zraka, mogu se širiti po tlu i privući plamen iz udaljenog izvora zapaljšivanja. Plin gori ružičastim plamenom koji je na rubovima plavkaste boje. Termičkom razgradnjom nastaju vrlo otrovni plinovi: cijanovodik, ugljikov monoksid, dušik i dušikovi oksidi te CO_2 .

Postupci u slučaju požara

Spremnici s cijanogenom treba ukloniti iz zone opasnosti, ali samo ako je to bez rizika. Isto tako treba, ako je to moguće, iz neposredne blizine ukloniti zapaljive/gorive tvari. Ako to nije provedivo, treba požar gasiti iz sigurne udaljenosti (ev. iza zaklona), a spremnike hladiti vodenim sprejom kako ne bi došlo do eksplozije. Ovisno o situaciji, odnosno postojećim uvjetima, treba pri gašenju

OBJAŠNJENJA ZA

- sustavne oznake za klasifikaciju tvari s obzirom na opasnost u požaru
- označavanja otrova u prometu
- pločica za označivanje motornih vozila u međunarodnom prijevozu i
- označivanje nekih kratica objavljena su u *Kem. Ind.* **36** (1) (1987)

upotrebljavati zaštitnu odjeću nepropusnu za plinove i izolacijski aparat za zaštitu disanja.

Ako kroz ventil spremnika izlazi plin koji se nije zapalio, treba pokušati ventil zatvoriti, a osobu zaštititi vodenom maglom; ako to ne uspije, najbolje je što brže napustiti dotično mjesto. Ako se plin što izlazi iz spremnika zapali, treba praktički odmah zatvoriti ventil; ako to uspije, mali plamen se može ugasiti ugljikovim dioksidom ili prahom. Ako se ventil ne može zatvoriti, preporučuje se ne gasiti plamen kako ne bi došlo do nagomilavanja plina i stvaranje eksplozivnih smjesa. Požarom ugrožene spremnike i njihovu okolinu treba prskati vodenim sprejom, vodenom maglom ili pjenom, nikako vodenim mlazom.

ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Cijanogen sa zrakom stvara vrlo eksplozivne smjese. Zaštita od eksplozija svodi se na sprečavanje stvaranja uvjeta pod kojima može doći do eksplozije, u prvom redu spriječiti nagomilavanje para u ograničenom prostoru. Spremnici s cijanogenom ne smiju se izlagati djelovanju povišenih temperatura ni držati blizu izvora zapaljenja. Spremnici trebaju uvijek biti dobro zatvoreni, a ventili zaštićeni od oštećivanja. Tehnološki procesi u kojima se upotrebljava cijanogen moraju se provoditi u zatvorenim sustavima, najbolje u odvojenom prostoru, uz dobru ventilaciju.

ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Cijanogen se upotrebljava za organske sinteze, kao gorivo za varjenje i rezanje metala otpornih na toplinu, kao komponenta u gorivima za pogon raketa i projektila (u kombinaciji s oksidansima, npr. s ozonom) i kao sredstvo za fumigaciju. Može se naći u produktima razgradnje kemijskih spojeva s vezama C–N, a nekad se upotrebljavao i u vojne svrhe.

Mogući način ulaska u organizam: udisanje, dodir s očima.

Djelovanje na organizam

Cijanogen je izvanredno otrovan plin čiji miris po bademima nije dobro upozoravajuće svojstvo jer se može osjetiti tek pri koncentracijama od oko 250 ppm.

Kratkotrajno (akutno) izlaganje

Već pri koncentraciji od oko 16 ppm cijanogen nadražuje sluznice nosa, grla i oči izazivajući suženje (djeluje kao suzavac). Ako udisanjem dospije u organizam, polako reagira s tjelesnom tekućinom uz oslobađanje otrovnih CN-iona. Početni znaci otrovanja mogu biti slabost, glavobolja, vrtoglavica, smetenost, nesvjestica. U težim slučajevima disanje postaje najprije brzo i duboko da bi se kasnije usporilo. Krvni tlak se isprava povisi, a srčani ritam uspori, a potom se događa obratno. Koža poprimi ružičastu ili crvenkastu boju a u plućima se skuplja tekućina koja otežava disanje. Ovisno o trajanju i jačini izlaganja, posljedice mogu biti grčevi, nesvijest, kolaps i nagla smrt. Ako posljedica otrovanja nije smrt, oporavak je obično potpun i bez posljedica. Nema dokaza da plin djeluje nadražujuće na kožu.

Dugotrajno (kronično) izlaganje

Često ili stalno izlaganje malim koncentracijama cijanogena (manjim čak i od 10 ppm) može na razne načine djelovati na organizam; znaci djelovanja nisu specifični, pa se ne mogu pripisati isključivo djelovanju cijanogena, npr. glavobolja, stalni iscjedak iz nosa, vrtoglavica, mučnina, promjene u osjetu mirisa i okusa, grčenje mišića, crvenilo lica, gubitak tjelesne težine i sl.

Nema specifičnih informacija o mogućem kancerogenom, teratogenom ili mutagenom djelovanju cijanogena ni o djelovanju na reprodukciju. U organizmu ne dolazi do akumulacije cijanogena jer se razgrađuje na manje toksični spoj tiocijanat i malu količinu HCN koji se iz organizma izlučuje disanjem, mokraćom, znojenjem i slinom.

PRVA POMOĆ

U neposrednoj blizini mjesta gdje se radi/rukuje cijanogenom treba na vidljivom mjestu istaknuti uputu za pružanje prve pomoći u slučaju nezgode. Prikladna je ova uputa:

CIJANOGEN

PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

Udisanje: osobu ODMAH izvedite na čisti zrak, vodeći pri tom računa i o vlastitoj sigurnosti! Ako osoba teško diše, ako djeluje zbunjeno ili je blizu nesvijesti, treba odmah primijeniti postupak sličan onom kod otrovanja cijanidima! Na komadiću tkanine zdrobi se ampula (0,3 mg) s amil-nitritom, tkanina stavi pod nos unesrećenog i drži 15–30 sekundi svake minute. Nakon 5 minuta treba zdrobiti novu ampulu i postupak ponoviti, tj. tkaninu držati pod nosom 15–30 sekundi svake minute. Paralelno treba provjeravati krvni tlak: ako padne ispod 80/60, postupak treba odmah prekinuti! Dobro je davati kisik (samo stručna osoba!). Ako osoba teško diše, treba primijeniti umjetno disanje, ali **ne metodu** "usta na usta"! Ako prestane rad srca, treba odmah primijeniti kardio-pulmonalnu reanimaciju.

PAŽNJA! Ako ampula amil-nitrita sadrži samo 0,18 mg tog spoja, novu ampulu treba uzeti svake 3 minute i postupiti kako je prije opisano.

Dodir s očima: ako se pri radu/rukovanju cijanogenom osjeti nadražaj u očima, treba odmah napustiti dotični prostor. Preporučuje se zatražiti savjet oftalmologa.

Dodir s kožom: nema podataka o mogućem djelovanju plina na kožu niti da se može apsorbirati kroz kožu.

VAŽNO! U slučaju teže nezgode treba prvu pomoć pružiti što hitnije i odmah pozvati liječnika! Osobi koja ima jake grčeve ili je blizu nesvijesti ne smije se ništa stavljati usta! Ako se primjenjuje umjetno disanje, prvo treba provjeriti nema li unesrećeni u ustima neko strano tijelo (ostatke hrane, zubnu protezu i sl.), koje treba prije izvaditi.

SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

Upozorenja

Osobe koje rade/rukuju cijanogenom moraju poznavati njegovu škodljivost i rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju propisa i uputa o zaštiti na radu sa štetnim tvarima. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisi i kartice kojima se ukazuje na prirodu štetne tvari i daju upute o ponašanju u slučaju nezgode na radu i u izvanrednim situacijama.

Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike u kojima se drže škodljive tvari. Za obilježavanje spremnika u kojima se nalazi cijanogen prikladna je naljepnica s ovim upozorenjima:

CIJANOGEN

OPASNOST! VRLO OTROVAN PLIN/TEKUĆINA
POD TLAKOM!

- Ne udisati!
- Djeluje otrovno mnogo prije nego što se osjeti miris!
- Upotrebljavati samo u dobro ventiliranom prostoru!

PROUČITE UPUTE O PRVOJ POMOĆI I O PONAŠANJU
U IZVANREDNIM SITUACIJAMA!

Ventilacija radnog prostora

U radnoj prostoriji/prostoru gdje se radi/rukuje cijanogenom treba osigurati dobru mehaničku ventilaciju. Ventilacijski sustav mora biti zaštićen od iskrenja i uzemljen; ne smije se priključiti na druge ventilacijske sustave, a zrak treba odvoditi izravno u vanjsku atmosferu. Na mjestima gdje postoji potencijalna mogućnost od propuštanja plina treba predvidjeti i lokalni odsis. Sve tehnološke procese u kojima se upotrebljava cijanogen treba provoditi u zatvorenim (hermetiziranim) sustavima i, ako je moguće, u odvojenom/izoliranom prostoru.

SIGURNI POSTUPCI

Osobe koje dolaze u dodir s cijanogenom moraju poznavati značajke tog plina i načine zaštite pri radu. Također, treba da su osposobljene za pružanje prve pomoći u slučaju nezgode na radu.

- Miris cijanogena nije dobar indikator prisutnosti tog plina u zraku jer se može osjetiti tek kada koncentracija u zraku postane opasna po zdravlje i život.
- U radnom prostoru gdje se stalno radi/rukuje cijanogenom treba u određenim vremenskim razmacima provjeravati čistoću zraka.
- Ventili na spremnicima s cijanogenom trebaju uvijek biti dobro zatvoreni i osigurani od oštećivanja; ne smiju se bacati, sudarati ili vući/kotrljati po podu.
- Pri istovaru punih spremnika treba se koristiti prikladnom košarom ili platformom; spremnici se ne smiju istovarivati pomoću omči, klijesta ili elektromagneta.
- Prije ulaska u ograničeni prostor u kojem bi zrak mogao sadržavati cijanogen treba poduzeti mjere predostrožnosti i upotrijebiti prikladnu osobnu zaštitnu opremu.
- Spremnici koji se drže u radnom prostoru ne smiju se nalaziti blizu izvora topline i potencijalnih izvora zapaljivanja (uređaja koji iskri i sl.).
- Pri obavljanju poslova kao i u situacijama kad postoji mogućnost izlaganja i najmanjim koncentracijama cijanogena, treba upotrebljavati prikladan uređaj za zaštitu disanja.
- U radnom prostoru gdje se radi/rukuje cijanogenom, ne smije se jesti, piti ni pušiti!

OSOBNNA ZAŠTITNA SREDSTVA

VAŽNO! Osobna zaštitna sredstva **nisu** zamjena za dobre uvjete rada, propisno rukovanje opasnim tvarima i razumno ponašanje na radnom mjestu. Preventivne tehničko-tehnološke i higijenske mjere djelotvornija su zaštita od štetnih tvari nego osobna zaštitna sredstva, no pri obavljanja nekih poslova te u nekim situacijama upotreba osobnih zaštitnih sredstava može biti nužna.

Zaštita dišnih organa

Ako se tehničko-tehnološkim i drugim mjerama ne može osigurati da atmosfera u radnom prostoru sadrži manje cijanogena od maksimalno dopustive koncentracije, treba pri radu/boravku u takvoj atmosferi upotrebljavati prikladan uređaj za zaštitu disanja. Nema specifičnih smjernica o izboru takvih uređaja, pa se u tom pogledu preporučuje posavjetovati se s proizvođačem takve opreme. U principu, trebali bi zadovoljavati uređaji koji služe za zaštitu od cijanovodika, a to su npr. cijevna maska s dovodom čistog zraka i izolacijski aparat oba uređaja s potpunom zaštitom lica. U nekim slučajevima (npr. bijeg iz ugroženog područja i sl.) može se upotrijebiti i plinska maska s kemijskim filtrom/kanisterom za zaštitu od cijanovodika, ali je njezina upotreba vremenski ograničena.

Osobe koje su zbog prirode posla ili uvjeta rada primorane upotrebljavati uređaje za zaštitu disanja moraju poznavati način pro-
vjetravanja, upotrebe, čišćenja i održavanja takvih uređaja, u protivnom posljedice mogu biti vrlo teške.

Zaštita očiju

Zaštita se postiže upotrebom uređaja za zaštitu disanja s potpunom zaštitom lica.

Zaštita tijela

Potrebno je samo prilikom gašenja požara i u slučaju dužeg za-
državanja u kontaminiranoj atmosferi; zaštitna odjeća i rukavice treba da su od nepropusnog materijala.

Zaštitna sredstva opće namjene

To su tuševi koji daju obilan mlaz vode umjerene temperature i tlaka i ispiralice za oči; najprikladnije su ispiralice koje rade na principu vodoskoka (fontane). Treba ih postaviti što bliže mjestu gdje se radi sa štetnim tvarima.

USKLADIŠTENJE

Cijanogen treba skladištiti u skladu s propisima o držanju komprimiranih, gorivih plinova. Skladišna prostorija koja treba biti dovoljno daleko od radnih/boravišnih prostorija mora biti suha, hladna, dobro ventilirana, zaštićena od izravnog Sunčevog svjetla. Ventilacijski sustav treba biti siguran od iskrenja i uzemljen; slično vrijedi i za električne instalacije. Propisno označeni spremnici moraju biti uvijek dobro zatvoreni a ventili zaštićeni kapama. Spremnike treba držati na razini ili iznad poda koji, kao i zidovi, mora biti otporan prema požaru. Spremnike treba držati uspravno, osigurati od prevrtanja i oštećivanja.

Prazne spremnike treba prikladno označiti i držati odvojeno od punih. U skladišnom prostoru ne smije se držati/upotrebljavati izvori topline i zapaljivanja ni držati tvari s kojima bi cijanogen mogao nepoželjno reagirati. Spremnici s cijanogenom ne smiju se izlagati temperaturi višoj od 50 °C! Zbog zapaljivosti i velike otrovnosti plina preporučuje se uvođenje prikladnog alarmnog sustava. U neposrednoj blizini skladišnog prostora treba držati u pripremi opremu i sredstva za hitnu intervenciju u slučaju izvanrednih situacija (propuštanje plina, požar i sl.). Prilaz skladišnom prostoru treba obilježiti prikladnim znakovima upozorenja/opasnosti, a pristup dopustiti samo ovlaštenim osobama.

POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako u radnom prostoru dođe do propuštanja plinovitog cijanogena, predlaže se postupiti na ovaj način:

- Sve osobe moraju hitno napustiti taj prostor! Ako je to moguće, treba ODMAH ukloniti izvore zapaljivanja i isključiti struju; ako se to ne učini odmah, najbolje je ne dirati električne prekidače zbog opasnosti od iskrenja i eksplozije (osobito ako se radi o ograničenom prostoru).
- O incidentnoj situaciji treba ODMAH obavijestiti osobu odgovornu za provođenje zaštitnih mjera i istodobno alarmirati vatrogasnu službu.

U prostor s kontaminiranom atmosferom smiju ući samo osobe osposobljene za djelovanje u incidentnim situacijama, opremljene potpunom osobnom zaštitnom opremom. Treba otvoriti sve prozore i vrata i forsiranom ventilacijom provjetriti taj prostor. Ako na spremniku propušta ventil koji se ne može odmah zatvoriti, treba ga iznijeti na otvoreni prostor; ako se pri ponovljenom pokušaju ventil ne uspije zatvoriti (pri tome se ne smije upotrijebiti alat koji iskri!), najbolje je pustiti da se spremnik isprazni u zrak pri čemu treba, naravno voditi računa o zaštiti okoliša. Bolje je postupiti na način kako je opisano u odjeljku "Detoksikacija i dekontaminacija".

DETOKSIKACIJA I DEKONTAMINACIJA

Cijanogen koji izlazi iz spremnika koji se ne može zatvoriti, može se prevesti u mnogo manje opasan spoj natrijev cijanat. Postupak

je ovaj: plin se uvodi uz stalno miješanje u razrijeđenu vodu otopinu koja sadrži u suvišku natrijevu lužinu i natrijev hipoklorit. Tekućina se pusti odstajati 24 sata nakon čega se nastali natrijev cijanat može zakopati u zemlju, na mjestu odobrenom za odlaganje otpadnih kemijskih tvari. Opisani posao smiju obavljati samo osposobljene osobe i to na sigurnom i prikladnom (otvorenom) prostoru.

ODREĐIVANJE CIJANOGENA U ZRAKU

Određivanje cijanogena temelji se na određivanju cijanovodika koji nastaje djelovanjem vlage u zraku. Taj posao najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratorija koji raspolazu potrebnom opremom i iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i interpretacije rezultata mjerenja. Analitički laboratoriji, odnosno institucije koje se u Zagrebu bave određivanjem štetnih tvari u zraku i rješavanjem problema u vezi sa zaštitom na radu i zaštitom okoliša su npr. ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Institut za sigurnost, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

ZAŠTITA OKOLIŠA

Opasnost od kontaminacije okoliša/zraka cijanogenom praktički ne postoji, osim u neposrednoj blizini njegove upotrebe. Neupotrebljivi/neiskorišteni cijanogen ne smije se ispuštati u atmosferu bez prethodne obrade, osim u iznimnim slučajevima (vidi "Detoksikacija i dekontaminacija"). Nema kriterija o dopustivoj koncentraciji cijanogena u vodi.

PRIJEVOZ

Cijanogen se obilježava i u transportu prevozi kao tvar klasa 2 (stlačeni, ukapljeni i pod tlakom otopljeni plinovi), s time da se označuje i kao gorivi plin.

U međunarodnom cestovnom prijevozu cijanogen se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Europskom sporazumu o prijevozu opasne robe u cestovnom prometu (ADR).

U međunarodnom prijevozu željeznicom cijanogen se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Međunarodnoj konvenciji o prijevozu robe željeznicom (CIM) – Pravilnik o prijevozu opasne robe željeznicom (RID).

Havarije prilikom prijevoza

Ako prilikom cestovnog prijevoza cijanogena dođe do propuštanja plina, zaustavite vozilo što prije, po mogućnosti podalje od javnih putova i odmah ugasite motor! Osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu i blokirajte prilazne putove; unutar zaštitne zone ne pušite i ne palite plamen! Stanite s onu stranu vozila odakle puše vjetar! Ako je moguće, treba pokušati privremeno začeptiti mjesto propuštanja plina koristeći se alatom koji ne iskri(!) i uređajem za zaštitu disanja. Ako to nije moguće, najbolje je pustiti da se plin ispari u atmosferu i, zbog otrovnosti plina, poduzeti odgovarajuće mjere zaštite u široj okolici mjesta havarije. Isto vrijedi i u slučaju da se havarija dogodi u neposrednoj blizini ili unutar naselja.

– • –

Ovaj prikaz o cijanogenu izrađen je u suradnji s inž. Z. Habuš.